

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-133386

(43)Date of publication of application : 22.05.1990

(51)Int.Cl.

C30B 7/14

C09K 11/08

C30B 29/28

H01J 29/20

(21)Application number : 01-020462

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 30.01.1989

(72)Inventor : YAMANOI HIROSHI
KAMIHIRA AKIRA

(30)Priority

Priority number : 63191472 Priority date : 30.07.1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FINE PARTICLE OF YTTRIUM-ALUMINUM-GARNET AND FINE
PARTICLE OF YTTRIUM-ALUMINUM-GARNET PHOSPHOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fine particles which have a narrow grain size distribution and have high purity by bringing the hydrolyzate of a Y compd. or Y salt. and the hydrolyzate of an Al compd. or Al salt. in reaction in an aq. alkaline soln. while regulating pH, reaction temp., etc.

CONSTITUTION: The hydrolyzate of the yttrium compd. (e.g., yttrium chloride) or yttrium salt (e.g., yttrium nitrate) and the hydrolyzate of the aluminum compd. or aluminum salt (aluminum chloride) are added to the aq. alkaline soln. of \geq pH10. The soln. is then brought into reaction at $\geq 270^{\circ}$ C reaction temp. to obtain the fine particle of the yttrium-aluminum-garnet. Further, the hydrolyzate of the terbium compd. or terbium salt is added to the reaction liquid, by which the fine particles of the yttrium-aluminum-garnet phosphor are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

16

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 平2-133386

⑫ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)5月22日
C 30 B 7/14 8518-4G
C 09 K 11/08 A 7043-4H
C 30 B 29/28 8518-4G
H 01 J 29/20 6680-5C
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 イットリウム・アルミニウム・ガーネット微粒子およびイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体微粒子の製造方法
⑮ 特 願 平1-20462
⑯ 出 願 平1(1989)1月30日
優先権主張 ⑰ 昭63(1988)7月30日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-191472
⑳ 発 明 者 山 ノ 井 博 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
㉑ 発 明 者 上 平 暁 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
㉒ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
㉓ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外2名

明細書

ウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体微粒子の製造方法。

1. 発明の名称

イットリウム・アルミニウム・ガーネット微粒子およびイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) イットリウム化合物の加水分解生成物またはイットリウム塩と、アルミニウム化合物の加水分解生成物またはアルミニウム塩とをpH10.0以上のアルカリ水溶液中、反応温度 270℃以上にて反応させることを特徴とするイットリウム・アルミニウム・ガーネット微粒子の製造方法。
- (2) イットリウム化合物の加水分解生成物またはイットリウム塩と、アルミニウム化合物の加水分解生成物またはアルミニウム塩と、テルビウム化合物の加水分解生成物またはテルビウム塩とをpH10.0以上のアルカリ水溶液中、反応温度 270℃以上にて反応させることを特徴とするイットリ

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット(以下、YAGと称する。)、およびこれをテルビウムで賦活したYAG系蛍光体微粒子の製造方法に関する。

(従来の技術)

YAGは組成式 $Y_3Al_5O_{12}$ で表される酸化物であり、レーザー発振素子の原料や人造宝石等としての用途がある。このYAGの固溶系においてYの一部をテルビウムで置換したものは組成式 $Tb_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ (ただし、xは置換量を表す3未満の数である。)で表される蛍光体材料となり、特に $x=0.15$ 付近において効率良く蛍光を発することが知られている。この材料は発光効率が高く、投影型テレビジョン、ビームインデ

ックス管、航空機の計器表示等の高輝度蛍光面に適している。

YAG系蛍光体の特性を左右する要因としては、粒度、均一性、分散性、純度等がある。これらを最適化することにより近年の高精細度ビジョン等のように微細化された蛍光体パターンを有する陰極線管の高解像度化、高画質化等も可能となるため、有望な材料として研究が進められている。

YAGおよびYAG系蛍光体は同様の手順により合成することができる。

まずYAGの代表的な合成方法としては、酸化イットリウムと酸化アルミニウムとを焼結助剤等と共にボールミル等で粉砕混合し、1500℃の高温にて一定時間固相反応させた後、再びボールミル等で微粒子化して篩で分級する方法、あるいは上述の固相反応時にフラックスを添加し、YAG微粒子に加わる物理的な歪みを低減させる改良法等がある。

YAG系蛍光体を合成する際には、上述の酸化イットリウムと酸化アルミニウムに加えて酸化テ

ルビウムを使用し、同様の操作を行っている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの従来の方法では固相反応により得られた生成物をボールミルで粉砕することにより微粒子化を行っているので、得られるYAG微粒子もしくはYAG系蛍光体微粒子の粒度分布が2~30 μ mと広く、粗大粒子の混入は避けられない。また、粉砕作業に長時間を要するため金属酸化物等の不純物が混入しやすい。フラックスを使用した場合にも微粒子化に限度があり、通常粒径10 μ m以下の粒子を得ることは困難である。

このような問題点は、特にYAG系蛍光体微粒子を高精細度ビジョン等に適用する場合にエネルギー変換効率の劣化、不要な着色、解像度の低下等の不都合を招く。

そこで本発明は、上述の課題を解決し、微細で粒径分布が狭く、かつ高純度のYAG微粒子およびYAG系蛍光体微粒子の製造を可能とする方法

を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、アルカリ水溶液に可溶となされたイットリウムとアルミニウムとを所定の温度以上に加熱反応させることにより、微細で粒径分布の均一なYAG微粒子が単相で得られることを見出した。

さらに本発明者らは、上記イットリウムとアルミニウムに加えてアルカリ水溶液に可溶となされたテルビウムを賦活元素として添加することにより、同様の操作により微細で粒径分布の均一なYAG系蛍光体微粒子が単相で得られることを見出した。

本発明はかかる知見のもとついで完成されたものである。すなわち、本発明の第1の発明にかかるYAG微粒子の製造方法は、イットリウム化合物の加水分解生成物またはイットリウム塩と、アルミニウム化合物の加水分解生成物またはアルミ

ニウム塩とをpH10.0以上のアルカリ水溶液中、反応温度270℃以上にて反応させることを特徴とするものである。

本発明の第2の発明にかかるYAG系蛍光体微粒子の製造方法は、イットリウム化合物の加水分解生成物またはイットリウム塩と、アルミニウム化合物の加水分解生成物またはアルミニウム塩と、テルビウム化合物の加水分解生成物またはテルビウム塩とをpH10.0以上のアルカリ水溶液中、反応温度270℃以上にて反応させることを特徴とするものである。

本発明によれば、YAG微粒子およびYAG系蛍光体微粒子は水溶液系における液相反応により製造されるので、原料となるイットリウム、アルミニウム、およびテルビウムも可溶化されていることが必要である。そのためには、これらの元素を含む化合物の加水分解生成物、あるいはこれらの元素の塩が使用される。

まず上述の加水分解生成物を得るためには、イットリウム、アルミニウム、テルビウムのハロゲ

ン化合物や後述の各種の塩を水に溶解させるか、もしくはその水溶液を LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 NH_4OH 等のアルカリ水溶液で加水分解させれば良い。

また上記塩としては、硝酸塩、硫酸塩等の酸素酸塩、酢酸塩等の有機酸塩等が挙げられる。

上述の原料を溶解させるアルカリ溶液としては、 Li 、 Na 、 K 等のアルカリ金属の水酸化物を水溶液としたものを使用する。

本発明の反応においては、 pH と反応温度を適切に選ぶ必要がある。

まず pH は、10.0以上に選ばれる。 pH 10.0未満では十分に単相が達成されず、純度が不十分となる。この純度は、X線回折により確認することができる。YAG微粒子の場合、好ましい pH の範囲は10.0~13.3であり、さらに pH 11.0~12.6において単相の生成物が高収率で得られる。またYAG系蛍光体微粒子の場合は、好ましい pH の範囲は10.2~14.1であり、さらに pH 11.0~13.5において単相の生成物が高収率で得られる。 pH

は得られるYAG微粒子およびYAG系蛍光体微粒子の粒径に影響するので、所望の特性に応じて適宜設定する必要がある。

また、温度は270℃以上とする。270℃未満では目的の生成物以外の生成物に由来するX線回折強度が強くなり、純度が劣化する。反応時間を短縮して効率良い合成を行う観点からは、300℃以上とすることが一層望ましい。反応温度の上限は特に限定されるものではないが、反応系の臨界蒸気圧を考慮しておおよそ390℃とされる。

なお、反応時間は5分以上、より好ましくは10分以上とする。

反応終了後は、YAG微粒子あるいはYAG系蛍光体微粒子が沈澱として得られるので、冷水または温水を用いてデカンテーション、遠心分離、あるいは濾過を行うことにより洗浄する。このようにして沈澱に吸着されているアルカリ溶液中の Li 、 Na 、 K 等の金属イオンを除去した後、乾燥させる。

なお、本発明のYAG系蛍光体微粒子には、輝

度の向上を目的としてさらに Ga が添加されていても良い。

〔作用〕

本発明においては、従来のような固相合成と物理的粉碎の組合せとは異なり、液相合成により微細で粒径分布の狭いYAG粒子あるいはYAG系蛍光体微粒子を高収率に得ることができる。また、固相合成よりは遙かに低い温度にて迅速な反応が可能である。また、ボールミル等による長時間の物理的粉碎を行う必要がないので、金属酸化物の混入等も防止することができ、純度の高いYAG微粒子およびYAG系蛍光体微粒子が得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の好適な実施例について図面を参照しながら説明する。

第1の実施例

本実施例は、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

$3.5\text{H}_2\text{O}$ と、塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とからYAG微粒子を製造した例である。

まず、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 6.34gと塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.3gを純水40mlに溶解し、溶液Aを調製した。次に、所定量の水酸化ナトリウムを純水40mlに溶解して調製した溶液Bの中に、上記溶液Aをゲル化が生じないように攪拌しながらゆっくりと滴下し、さらに純水を加えて100mlの反応溶液Cとした。ここで、上記反応溶液Cの pH 値は水酸化ナトリウムの添加量を調節することにより変化した。

上記反応溶液Cを白金からなる内容器を備えたオートクレーブに入れ、攪拌しながら360℃にて1時間反応させた。反応終了後、純水を使用してデカンテーションを繰り返すことにより、上記反応で生成した白色沈澱物からアルカリ金属イオン等を除去し、さらに濾過水洗を行い、乾燥器中で100℃にて一晩乾燥させて、白色固体を得た。

ここで、反応溶液Cの pH 値を12.3とした場合

に得られた白色固体について、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折を行った。この結果を第1図に示す。図中、縦軸は回折強度(任意単位)を表し、横軸は回折角 $2\theta(^{\circ})$ を表す。このX線回折パターンはJCPDS(ジョイント・コミッティー・オン・パウダー・ディフラクション・スタンダーズ:Joint Committee on Powder Diffraction Standards)カード33-40と一致することから、立方晶のYAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)であることが確認された。

さらに、この白色固体を走査電子顕微鏡により観察した際の写真を第2図に示す。この図によれば、粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$ でしかも粒度が極めて良く揃ったYAG微粒子が得られていることがわかる。

次に、YAG微粒子の製造条件を最適化するため、反応溶液CのpH値、反応温度および反応時間について検討した。

まずpH依存性は以下のようにして検討した。すなわち、使用する水酸化ナトリウムの量を変えることにより反応溶液CのpH値を種々に変化させ、それぞれの場合について同様に反応を行った。

すなわち、反応溶液CのpH値を12.3、反応温度を 360°C として、反応時間を種々に変化させて反応を行った。続いて得られた各白色固体のX線回折を行って同様にYAGの相対生成量を求め、反応時間に対してプロットした。この結果を第5図に示す。図中、縦軸はYAGの相対生成量(%)を表し、横軸は反応時間(分)を示す。この図より、YAGの生成は反応開始後数分で始まり、約10分後に生成量が飽和に達することが明らかとなった。

第2の実施例

本実施例は、塩化イットリウム YCl_3 と塩化アルミニウム AlCl_3 とからYAG微粒子を製造した例である。

まず、塩化イットリウム YCl_3 36.6gと塩化アルミニウム AlCl_3 62.5gとを純水400mlに溶解し、溶液Aを調製した。次に、水酸化ナトリウム水溶液400mlの中に、上記溶液Aをゲル化が生じないように攪拌しながらゆっくりと滴下し、さらに純水を加えて1000mlの反応溶液Cと

続いて得られた各白色固体のX線回折を行ってYAGの相対生成量を(420)面からの回折に対応するピークの面積として求め、pHに対してプロットした。この結果を第3図に示す。図中、縦軸はYAGの相対生成量(%)を表し、横軸は反応溶液CのpH値を表す。この図より、pH10.0~13.3の範囲でYAGが生成しており、特にpH11.0~12.6の範囲において高効率で生成していることが明らかとなった。

また温度依存性は以下のようにして検討した。すなわち、反応溶液CのpH値を12.3とし、反応温度を種々に変化させて1時間反応を行った。続いて得られた各白色固体のX線回折を行って同様にYAGの相対生成量を求め、反応温度に対してプロットした。この結果を第4図に示す。図中、縦軸はYAGの相対生成量(%)を表し、横軸は反応温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。この図より、 270°C 以上の温度でYAGが生成し、約 360°C で最も効率良く反応が進行することがわかった。

最後に反応時間は以下のようにして検討した。

この反応溶液CはpH12.6であった。

上記反応溶液Cを白金からなる内容器を備えたオートクレーブに入れ、攪拌しながら 360°C にて6時間反応させた。反応終了後、デカンテーションおよび濾過水洗により、上記反応で生成した白色沈降物を洗浄し、乾燥器中で 100°C にて12時間乾燥させて、白色固体を得た。

この白色固体は、X線回折および電子顕微鏡観察の結果、高純度、微細かつ粒径の均一なYAG微粒子であることが確認された。

第3の実施例

本実施例は、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ と塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とからYAG微粒子を製造するにあたり、反応溶液中のアルミニウムの添加量について検討した例である。

まず、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 63.4gと塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 75.4gとを純水400mlに溶解し、溶液Aを調製した。

次に、水酸化ナトリウム水溶液400 mℓの中に上記溶液Aをゲル化が生じないように攪拌しながらゆっくりと滴下した。この溶液を10等分し、各溶液に対して塩化アルミニウム $AlCl_3$ を0g, 7.54g, 15.1g, ..., 67.9gのように段階的に最初の量の10%ずつを順次追加する形で添加し、さらに純水を加えて各々100 mℓの反応溶液 $C_1 \sim C_4$ とした。つまり、反応溶液 C_1 はYAGを合成するために化学量論的に必要な量のアルミニウムを含み、 $C_1 \sim C_4$ はその量の10%増しないし90%増しとなっているわけである。これらの各溶液のpH値は水酸化ナトリウム水溶液を用いて12.6に調整した。

上記反応溶液 $C_1 \sim C_4$ を白金からなる内容器を備えたオートクレーブにそれぞれ入れ、攪拌しながら350℃にて1時間反応させた。反応終了後、デカンテーションおよび数回水洗により、上記反応で生成した白色沈澱物を洗浄し、乾燥器中で100℃にて一晩乾燥させ白色固体を得た。

この白色固体をX線回折により分析したところ、

上記溶液Aをゲル化が生じないように攪拌しながらゆっくりと滴下し、純水を加えて320 mℓの溶液を調製した。この溶液を4等分し、各溶液に水酸化ナトリウム溶液と純水を加えて100 mℓとし、それぞれpH11.6, pH12.3, pH12.6, pH13.0の溶液 $C_1 \sim C_4$ を調製した。

上記反応溶液 $C_1 \sim C_4$ を白金からなる内容器を備えたオートクレーブにそれぞれ入れ、攪拌しながら350℃にて1時間反応させた。反応終了後、デカンテーションおよび数回水洗により、上記反応で生成した白色沈澱物を洗浄し、乾燥器中で100℃にて一晩乾燥させ白色固体を得た。

この白色固体をX線回折により分析したところ、反応溶液 $C_1 \sim C_4$ から得られた各白色固体は回折強度がやや異なるものの、高純度なYAGであることがわかった。

さらにこれらの白色固体の電子顕微鏡観察を行ったところ、pH11.6の反応溶液 C_1 から得られた白色固体の粒径は約0.1 μm 、pH13.0の反応溶液 C_4 から得られた白色固体の粒径は約10 μm

反応溶液 $C_1 \sim C_4$ から得られた白色固体は第1図のX線回折パターンとはほぼ同じパターンを示し、高純度のYAGであることが確認された。しかし、 $C_1 \sim C_4$ から合成された白色固体のX線回折パターンには、水酸化イットリウム $Y(OH)_3$ の混在を示すピークがみられた。これより、反応に際してはイットリウムに対してアルミニウムが化学量論的に必要とされる量よりおよそ30%は過剰に必要であることがわかる。

第4の実施例

本実施例は、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 3.5H_2O$ と塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ とからYAG微粒子を製造するにあたり、反応溶液CのpHによるYAG微粒子の粒径の変化について検討した例である。

まず、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 3.5H_2O$ 25.3gと塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 45.2gを純水150 mℓに溶解し、溶液Aを調製した。次に、水酸化ナトリウム水溶液100 mℓ中に

であり、pH値の調節により粒径の制御がおおよそ0.1~10 μm の範囲で制御可能であることがわかった。

第5の実施例

本実施例は、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 3.5H_2O$ と、塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ と、塩化テルビウム $TbCl_3$ とからYAG系蛍光体微粒子を製造した例である。

まず、水酸化ナトリウム19.7gを純水に溶解して60mℓとしたアルカリ水溶液中に、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 3.5H_2O$ 12.04g、塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 22.61g、および塩化テルビウム $TbCl_3$ 0.497gを攪拌しながら徐々に添加し、さらに純水を加えて100 mℓの反応溶液Dとした。

上記反応溶液Dを白金からなる内容器を備えたオートクレーブに入れ、攪拌しながら370℃にて1時間反応させた。反応終了後、純水を使用してデカンテーションを繰り返すことにより、上記反

応で生成した白色沈着物からアルカリ金属イオン等を除去し、さらに濾過水洗を行い、乾燥器中で100℃にて一晚乾燥させて、白色固体を得た。

上記白色固体について、CuK α 線によるX線回折を行った。この結果を第6図に示す。図中、縦軸は回折強度(任意単位)を表し、横軸は回折角 $2\theta(^{\circ})$ を表す。このX線回折パターンは、前述のJCPDSカード33-40に示される立方晶YAG($Y_3Al_5O_{12}$)のパターンとはほぼ一致していた。

この白色固体に波長254~366nmの紫外線を照射したところ、緑色の蛍光を発した。また、既知の組成を有する $Tb_{0.15}Y_{0.85}Al_5O_{12}$ の標準試料を使用して蛍光X線分析を行ったところ、 $x=0.15$ の標準試料が示すパターンと一致し、上記白色固体の組成は $Tb_{0.15}Y_{0.85}Al_5O_{12}$ であることが確認された。このときのX線回折ピークにもとづいて算出された格子定数は12.025Åであった。

さらに、この白色固体を走査電子顕微鏡により

観察した際の写真を第7図に示す。粒度が極めて良く揃ったYAG系蛍光体微粒子が得られていることがわかる。

次に、YAG系蛍光体微粒子の製造条件を最適化するため、反応溶液DのpH値、反応温度および反応時間について第1の実施例の場合と同様に検討した。

まず、pH依存性について検討した結果を第8図に示す。図中、縦軸はYAG系蛍光体の相対生成量(%)を表し、横軸は反応溶液DのpH値を表す。反応条件は374℃、1時間である。この図より、pH10.2~14.1の範囲でYAG系蛍光体が生成しており、特にpH11.0~13.5の範囲において高収率で生成していることが明らかとなった。

次に、温度依存性の検討結果を第9図に示す。図中、縦軸はYAG系蛍光体の相対生成量(%)を表し、横軸は反応温度(℃)を示す。反応溶液DのpH値は12.5、反応時間は1時間である。この図より、275℃以上の温度でYAG系蛍光体が生成し、約360℃で最も効率良く反応が進行すること

がわかった。また250℃以下の温度では別の相に由来する回折ピークが大きくなり、合成には適さないこともわかった。

最後に反応時間について検討した結果を第10図に示す。図中、縦軸はYAG系蛍光体の相対生成量(%)を表し、横軸は反応時間(時間)を示す。反応溶液DのpH値は12.5、反応温度は374℃である。この図より、YAG系蛍光体の生成は反応開始後数分で始まり、約10分後に生成量が飽和に達することが明らかとなった。

第6の実施例

本実施例は、第5の実施例の反応溶液Dにおいて塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ と塩化テルビウム $TbCl_3$ の添加量を変えた場合のYAG系蛍光体の組成および格子定数の変化を検討した例である。

まず、適当量の水酸化ナトリウムを含有する純水中に硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 3.5H_2O$ 12.04g、および後述の第1表に示す量の塩化ア

ルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ と塩化テルビウム $TbCl_3$ を攪拌しながら徐々に添加し、純水を加えて100mlとした反応溶液Dを7種類調製した。

これら各反応溶液Dを、オートクレーブ中で攪拌しながら374℃で2時間反応させた。生成した白色沈着物から、同様の操作により白色固体を得た。これらの白色固体のX線蛍光分析を行い、各白色固体の組成を決定した。この結果を、第1表に示す。

第1表

塩化アルミニウム 添加量(g)	塩化テルビウム 添加量(g)	白色固体の組成
0	12.67	$Y_3Al_5O_{12}$
0.166	12.46	$Tb_{0.05}Y_{0.95}Al_5O_{12}$
0.497	12.04	$Tb_{0.15}Y_{0.85}Al_5O_{12}$
0.995	11.41	$Tb_{0.3}Y_{0.7}Al_5O_{12}$
3.316	8.449	$Tb_{0.5}Y_{0.5}Al_5O_{12}$
6.632	4.225	$Tb_{0.7}Y_{0.3}Al_5O_{12}$
9.948	0	$Tb_3Al_5O_{12}$

これらのYAG系蛍光体微粒子($Tb_2Y_2O_7 \cdot xAl_2O_3$)についてそれぞれX線回折を行ったところ、各回折パターンは第6図に示すものと同相を呈していたが、回折ピーク角度がそれぞれ若干シフトしていた。これらの回折ピーク角度にもとづいて格子定数を算出し、テルビウムの置換量 x に対してプロットした結果を第11図に示す。この図より、テルビウムの置換量 x と格子定数の間には直線関係が成立していることがわかる。

第7の実施例

本実施例は、上記反応溶液Dにおけるアルミニウムの添加量によるYAG系蛍光体微粒子の組成変化について調べた例である。

まず、塩化テルビウム $TbCl_3 \cdot 5H_2O$ 2.485 g、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 60.2 g、塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 75.3 gを200 mlの純水中に溶解し、水酸化ナトリウムを加えて中和した。

次にこの溶液を5等分し、塩化アルミニウムを

第8の実施例

本実施例は、反応溶液DのpHによるYAG系蛍光体の粒径の変化について検討した例である。

まず、350 mlの純水中に塩化テルビウム $TbCl_3 \cdot 5H_2O$ 3.48 g、硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 84.3 g、塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 158.3 gを溶解し、水酸化ナトリウムを加えて中和した。

次にこの溶液を7等分し、各溶液に所定量の水酸化ナトリウムと純水を加えて100 mlとし、後述の第2表に示すpH値の反応溶液 $D_1 \sim D_7$ を調整した。

上記各反応溶液 $D_1 \sim D_7$ を、オートクレーブ中で攪拌しながら374℃で1時間反応させた。生成した白色沈殿物から、同様の操作により白色固体を得た。これらの白色固体のX線回折を行ったところ、各々ピーク強度は異なったが同一の相のYAG系蛍光体であることが確認された。

さらにこれらの白色固体を定電顕微鏡により観察したところ、pHの変化によって0.2~5

7.53 μm , 15.1 μm , ..., 37.7 μm のように段階的に最初の量の10%ずつを順次追加する形で添加し、さらに純水を加えて各々100 mlの反応溶液 $D_1 \sim D_7$ を調整した。これらの反応溶液 $D_1 \sim D_7$ のpHは、水酸化ナトリウムを添加することにより13.3に調整した。

上記各反応溶液 $D_1 \sim D_7$ を、オートクレーブ中で攪拌しながら360℃で1時間反応させた。生成した白色沈殿物から、同様の操作により白色固体を得た。これらの白色固体のX線回折を行ったところ、反応溶液 $D_1 \sim D_7$ から得られた白色固体の回折パターンは第6図に示すものとほぼ同様であったが、反応溶液 D_1 および反応溶液 D_7 から得られた白色固体には若干の水酸化イットリウム $Y(OH)_3$ の混在が認められた。この事実より、アルカリ水溶液中の反応において水酸化イットリウム $Y(OH)_3$ の生成を抑制するためには、少なくともイットリウムの2.3倍程度のモル数のアルミニウムが必要であることがわかる。

μm の粒径のYAG系蛍光体を得られていることがわかった。この結果を第2表に示す。

第2表

反応溶液	pH	粒径(μm)	反応溶液	pH	粒径(μm)
D_1	12.6	0.2	D_4	13.7	3~5
D_2	12.9	0.5~1	D_5	13.9	2~3
D_3	13.3	2~3	D_6	14.1	1~2
D_7	13.5	3~5			

このように、反応溶液DのpHにより生成するYAG系蛍光体微粒子の粒径を制御できることがわかった。

(発明の効果)

以上の説明からも明らかなように、本発明において得られるYAG微粒子およびYAG系蛍光体微粒子は、粒径が極めて小さい、粒度分布が均一

特開平2-133386(8)

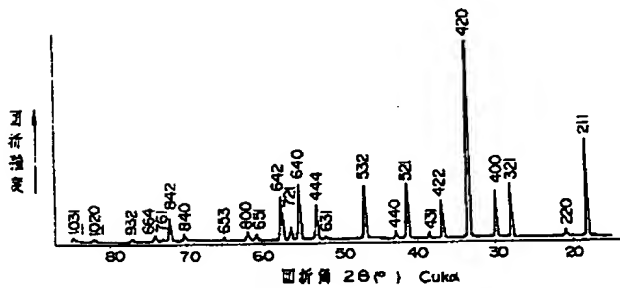
である、粒径が反応溶液のpHによって制御可能である、製造過程において金属酸化物等の混入の虞れないといった優れた特性を有する。特にこのような長所を有するYAG系蛍光体微粒子は、高解像度の要求される極線管用の蛍光体として極めて有効なものである。

光体微粒子の相対生成量のpH依存性を示す特性図、第9図はYAG系蛍光体微粒子の相対生成量の温度依存性を示す特性図、第10図はYAG系蛍光体微粒子の相対生成量の反応時間依存性を示す特性図、第11図はYAG系蛍光体微粒子の格子定数のテルビウム置換量依存性を示す特性図である。

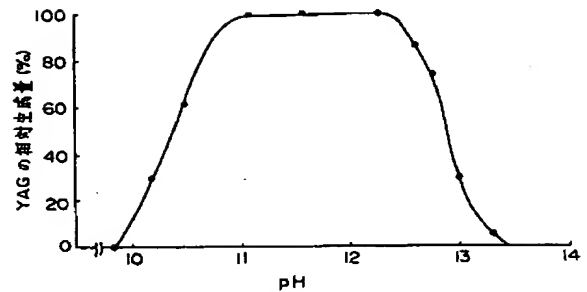
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を適用して得られるYAG微粒子のX線回折パターンを示す特性図である。第2図は本発明を適用して得られるYAG微粒子の走査電子顕微鏡写真である。第3図はYAG微粒子の相対生成量のpH依存性を示す特性図、第4図はYAG微粒子の相対生成量の温度依存性を示す特性図、第5図はYAG微粒子の相対生成量の反応時間依存性を示す特性図である。第6図は本発明を適用して得られるYAG系蛍光体微粒子のX線回折パターンを示す特性図である。第7図は本発明を適用して得られるYAG系蛍光体微粒子の走査電子顕微鏡写真である。第8図はYAG系重

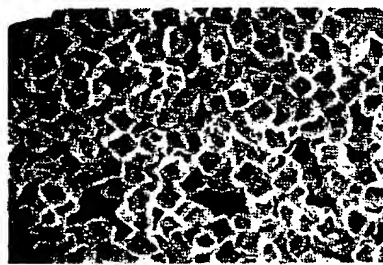
特許出願人 ソニー株式会社
代理人 弁理士 小池 晃
同 田村 榮一
同 佐藤 勝



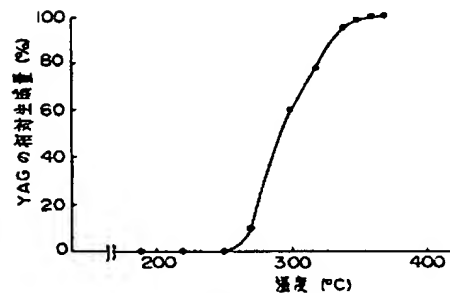
第1図



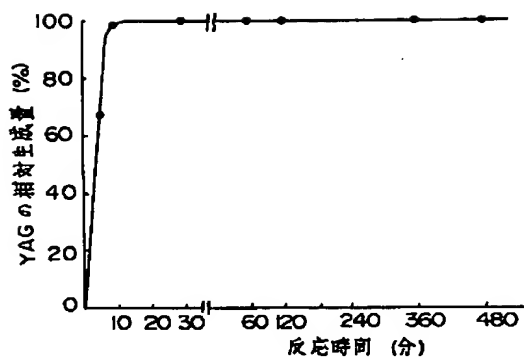
第3図



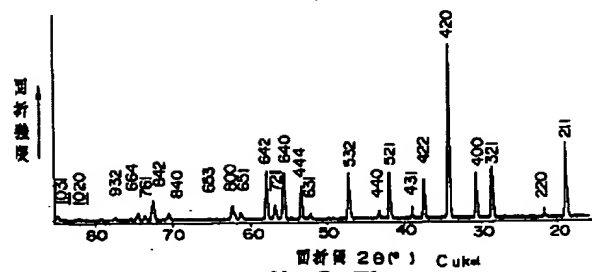
第2図



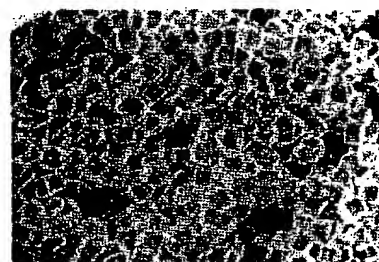
第4図



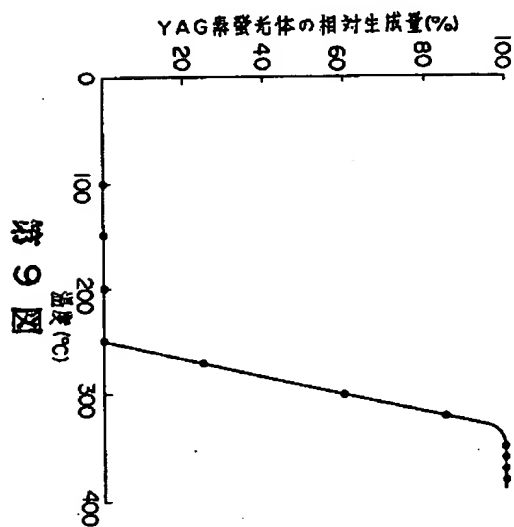
第 5 図



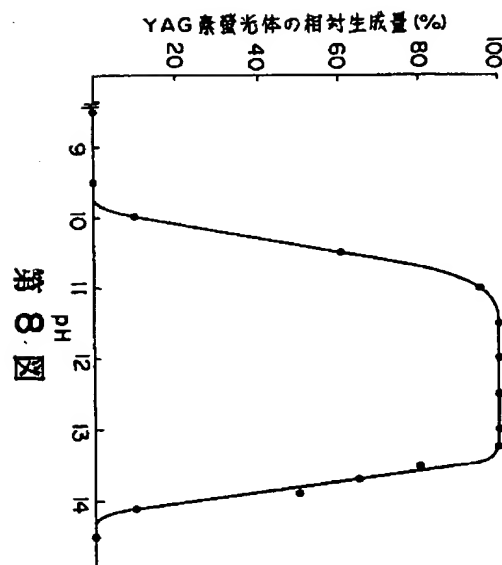
第 6 図



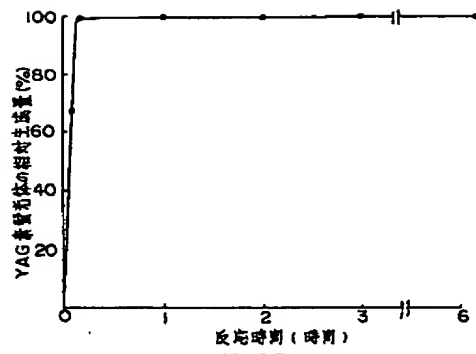
第 7 図



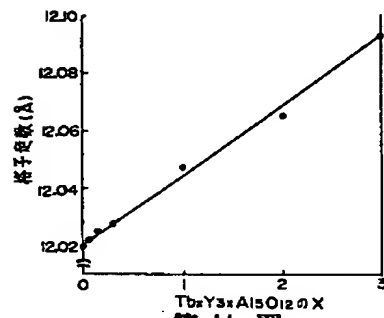
第 9 図



第 8 図



第 10 図



第 11 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.